

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

SAH  
#3  
2-7-02

J1017 U.S. PTO  
09/876946  
06/11/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 6月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-173454

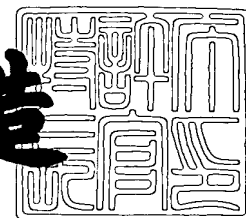
出 願 人  
Applicant (s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 3月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3022790

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2000-160

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 17/10  
C09K 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

【氏名】 西沢 千春

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

【氏名】 河野 憲治

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 偏光性とフォトクロミック性を併せ持つ合成樹脂積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 個の透明な合成樹脂層と、該 2 個の透明な合成樹脂層間に介在する偏光特性を有する樹脂層、及びフォトクロミック特性を有する樹脂層から構成される偏光特性とフォトクロミック特性を併せ持つことを特徴とする合成樹脂積層体。

【請求項 2】 前記 2 個の透明樹脂層の内的一方の厚みが  $50\ \mu\text{m}$  以上で、レタデーション値が  $150$  以下、または  $3000$  以上であり、且つ他の一方の厚みが  $200\ \mu\text{m}$  以上である請求項 1 記載の合成樹脂積層体。

【請求項 3】 前記フォトクロミック特性を有する樹脂層の厚みが、 $100\ \mu\text{m}$  以上  $250\ \mu\text{m}$  以下である請求項 1 記載の合成樹脂積層体。

【請求項 4】 前記 2 個の透明樹脂層がポリカーボネート樹脂よりなる請求項 1 記載の合成樹脂積層体。

【請求項 5】 前記フォトクロミック特性を有する樹脂層が、ジイソシアネート、及びポリオールから得られたポリウレタンにフォトクロミック色素を添加し、該透明樹脂層の一方、及びまたは該偏光特性を有する層にラミネートした後硬化させる請求項 1 および 4 に記載の合成樹脂積層体。

【請求項 6】 前記フォトクロミック特性を有する樹脂層が、フォトクロミック色素を含有し、且つポリウレタンプレポリマーと硬化剤の反応により成る 2 液型ポリウレタンであることを特徴とする請求項 1 および 4 に記載の合成樹脂積層体。

【請求項 7】 前記ポリウレタンプレポリマーがジイソシアネートとポリオールから得られる両末端にイソシアネート基を有する化合物であることを特徴とする請求項 5 および 6 に記載の合成樹脂積層体。

【請求項 8】 前記ポリウレタンプレポリマーが、数平均分子量  $500 \sim 5000$  であるプレポリマーと数平均分子量  $500 \sim 5000$  の硬化剤から誘導された化合物である請求項 5 および 6 に記載の合成樹脂積層体。

【請求項 9】 前記ポリウレタンプレポリマーが、ジフェニルメタン-4

、4'-ジイソシアネートとポリプロピレングリコールから誘導された両末端にイソシアネートを有する化合物である請求項7記載の合成樹脂積層体。

【請求項10】 前記硬化剤がジイソシアネートとポリオールから得られる少なくとも両末端に水酸基を有する化合物であることを特徴とする請求項6記載の合成樹脂積層体。

【請求項11】 前記硬化剤がトリレンジイソシアネートとポリプロピレングリコールから誘導された少なくとも両末端に水酸基を有する化合物である請求項10に記載の合成樹脂積層体。

【請求項12】 前記2液型ポリウレタンに、ヒンダードアミン化合物および／またはヒンダードフェノール化合物を添加された請求項6に記載の合成樹脂積層体。

【請求項13】 前記偏光特性を有する樹脂層が、2色性色素を用いた耐熱性を向上させた偏光フィルムを使用する請求項1に記載の合成樹脂積層体。

【請求項14】 請求項6に記載の合成樹脂積層体が、真空成型加工により曲面形状に賦形されるてなる成形品。

【請求項15】 請求項6または請求項14に記載の合成樹脂積層体が、射出成形加工により透明樹脂に合着されてなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、偏光性とフォトクロミック性の両特性を併せ持つ合成樹脂積層体に関する。特にスポーツ用ゴーグル、サングラス等の防眩用途に使用され、優れた外観性、光学特性を有するとともに、その製造並びに加工が容易な合成樹脂積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

偏光特性を有するスポーツ用ゴーグルやサングラスは反射光のカット特性に優れるため、マリンスポーツ、スキー、釣り等のアウトドアでの活動での有用性が広く認識されるようになり、その需要は最近急激な伸びを示している。特にポリ

カーボネート製の場合は耐衝撃性に優れるためにその傾向が顕著である。

【0003】

また一方優れたフォトクロミック色素の開発が急速に進んでいるのに伴って、周囲の明るさに応じて透過率が変化するプラスチック性フォトクロミックサングラスの特性の改善も著しく、やはり急速に人気を得つつある。

【0004】

しかしながら、周囲の明るさに応じて透過率が変化するとともに、反射光を優先的にカットするような機能を同時に有する合成樹脂製の防眩材料は、アイデアは提案されてもいまだに実用化されていないのが現状である。

【0005】

これは要求される特性を満たす為の防眩材料の具体的な構成がアイデアとして提案されても、それを製造するための具体的な方法が実用性にとぼしかったり、製造プロセスとして実用性の高いものを選ぶと得られる製品の特性が不十分であったりしたためである。

【0006】

例えば特公平7-94154に記載のようなポリカーボネートレンズの製造において、用いるポリカーボネートシートを製造する際にフォトクロミック色素を含有させるような方法では応答速度、コントラストともに不十分なレンズしか得られない。ポリカーボネート以外の樹脂であっても防眩材料として使用が可能な強度を有するシートにおいては、練りこみの際にフォトクロミック色素の劣化が起きたり、練りこみが厄介であったり、得られる製品のコントラストや応答速度が遅い等の問題があるのが通常である。

【0007】

また、特公平7-94154の方法で得られるような偏光レンズの表面層をフォトクロミック色素含有樹脂でコーティングする方法も考えられるが、採用できるコーティング層の厚みに限界があるためにコントラストの良いレンズとするのは困難である。

【0008】

偏光性を有するフィルムとフォトクロ特性を有するシートを貼り合わせた後に

、さらにその外側を強度の強いポリカーボネート等の透明性シートでラミネートして得られる積層体には十分な光学特性が期待されるが、プロセスが複雑となる欠点がある上に、まだ具体的な条件が把握されていないのが現状である。

#### 【 0 0 0 9 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このようなまだ実用化されていない防眩材料に関し、優れた特性を有するためのその構成およびその量産を可能とする製造方法を提供することである。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、さまざまな方法に関して試行錯誤的な検討を進めた結果、図 1 のような構成の積層体は偏光特性、フォトクロミック特性に優れるのみならず、曲面加工や射出成型の加工も容易にできることを見出すとともに、この積層体は非常に単純な方法で製造可能であることも明らかにし、本発明を完成させたものである。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、2 個の透明な合成樹脂層と、該 2 個の透明な合成樹脂層間に介在する偏光特性を有する樹脂層、及びフォトクロミック特性を有する樹脂層から構成される偏光特性とフォトクロミック特性を併せ持つ合成樹脂積層体、および該合成樹脂積層体を曲面形状に賦形されるてなる成形品、更には該合成樹脂積層体が、射出成形加工により透明樹脂に合着されてなる成形品である。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明に使用する透明な合成樹脂はポリカーボネート樹脂が好ましいが、耐衝撃性に優れ透明性に優れた強度のある樹脂であればポリカーボネートと同様に使用可能である。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の合成樹脂積層体は、(A) ポリカーボネートに代表される透明樹脂層、(B) フォトクロミック色素を含有のウレタン系樹脂層、(C) 偏光フィルム

層、(D) 接着材層、及び (E) ポリカーボネートに代表される透明樹脂層から構成される。

【0014】

防眩材として使用の際には、使用者の眼からみて (A) が最も外側であり、(E) が最も内側になるようにして用いられる。また、曲面加工する場合には (A) が凸側、(E) が凹側になるよう加工される。更にまた、該積層体に射出成形が施される場合 (平板状であるか曲面加工後であるかを問わず) には、射出成形で、該積層体に合着される樹脂の UV 吸収が低く透明な場合には (A) 側からでも、(E) 側からでもかまわないが、合着される樹脂に UV 吸収剤や色素等の添加材が含まれる場合には (E) 側からの方が望ましい。

【0015】

これら (A)、(B)、(C)、(D)、及び (E) の成分、濃度、厚みの組み合わせを後で述べるような組み合わせとした場合に光学特性が優れてなおかつ曲面加工や射出成形が可能なものとなるわけであるが、まず各々の層について説明する。

【0016】

(A) は、厚みが  $50\mu\text{m}$  以上でレターデーション値 (以下、 $R_e$  と略記する。) が  $150$  以下または  $3000$  以上で、実質的に  $350\text{nm}$  以上の光を透過するシートであることが必要である。ポリカーボネートの場合には、厚みが  $50\sim 200\mu\text{m}$  で、且つ  $R_e$  が  $150$  以下、あるいは厚み  $300\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$  で、且つ  $R_e$  が  $3000$  以上であることが要求される。この範囲以外では、下記のいずれかの問題が発生する。

- (1) 曲面状に加工すると干渉模様が観察されるようになる。
- (2) 十分な強度がでない。
- (3) 外観性の良好な加工品を得られない。
- (4) 射出成型の際に偏光特性が損なわれる。
- (5) 原材料の入手が困難で実際的ではない。

【0017】

(B) は、フォトクロミック色素を含有するウレタン系樹脂層である。厚みは

、100～250 $\mu$ mであることが好ましい。フォトクロミック色素はウレタン系樹脂層との相溶性を有するものであれば特に限定されないが、スピロオキサジン系、スピロベンゾピラン系が好ましい。フォトクロミック色素を含有するウレタン系樹脂層の形成法にも、下記のようなさまざまな方法が適用可能である。

(1) 溶剤にポリウレタン樹脂、フォトクロミック色素を溶解させ、該溶液を(A)または(C)に塗布した後に溶剤を揮散させ、(C)または(A)と加熱下で貼り合わせる方法。

(2) フォトクロミック色素が練りこまれたポリウレタン樹脂を、透明樹脂板の上に厚みが一定になるよう加熱融着させる。

(3) ポリウレタン前駆体にフォトクロミック色素を溶解させた樹脂液を(A)または(C)に塗布し、溶剤を揮散させた(溶剤を含む場合)後、その面を(C)または(A)と貼り合わせ、その後硬化させる方法。

これらどの方法も原理的には採用可能であるが、生産性、必要な装置を考慮すると、前駆体を用いる方法が好ましいといえる。

#### 【0018】

(C)は、基本的にはどのような偏光フィルムでもかまわないが、透過率は30%以上の比較的に高透過率であることが好ましい。射出成形等の過熱を伴う加工を行うことを考慮すればヨー素系の偏光フィルムはあまり好ましいと言えず、染料系の偏光フィルムが望ましい。特に、特開昭63-311203に記載のような、金属イオン及びホウ酸を用いて特殊な処理を施しフィルムを安定化させるような製造方法で作製される耐熱性の高いフィルムが望ましい。更に、UVカット特性を持った偏光フィルムを用いることは非常に好ましいことである。

#### 【0019】

(D)は、通常のPCフィルムと偏光フィルムの貼り合わせに用いられる接着剤ならばどのようなものでもかまわないが、特に特開平1-129204に記載されているような、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートと分子量が500～3000のポリオールを主成分とする液状組成の接着剤を用いることが後の加工のことを考えると好ましい。この層にUV吸収剤を添加して積層体にUVカット能を持たせることも可能である。



## 【0020】

(E) は、射出成形に用いる場合には200 $\mu$ m以上の厚みが必要である。しかし、射出成形等の方法によって後で厚み増す場合を除いては、本発明の合成樹脂積層体の全厚みが0.6mm以上となるようにすることが強度や質感の面から必要である。

## 【0021】

## 【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何らの制限を受けるものではない。

## 【0022】

## 〔測定方法〕

- (1) 透過率は分光光度計（日本分光（株）製）を用いて測定した。
- (2) 単板透過率、平行位透過率（ $H_0$  同種の偏光性フィルムやシート2枚をその配向方向が互いに同じ方向になるよう重ね合わせたときの光透過率）、直交位透過率（ $H_{90}$  同種の偏光性フィルムやシートを2枚その配向方向が互いに垂直になるよう重ね合わせたときの光透過率）は可視部400～700nmにおける視感度補正を行った平均値である。
- (3) 偏光度は次式により求めた。

$$H(\%) = \sqrt{\frac{H_0 - H_{90}}{H_0 + H_{90}}} \times 100 (\%)$$

- (4) シートのレターデーション値は偏光顕微鏡（オーク製作所製：TEM-120AFT）により、測定した。
- (5) 紫外線照射下での透過率は、超モノクロ光源（日本分光（株）製）で360nmの単一波長光を照射させながら透過率を測定（照射開始後5分経過して後）した。

## 【0023】

## 実施例1

- (1) フォトクロミック色素含有樹脂液の調製

プレポリマー 15 g、硬化剤（東洋モートン社製 BHS-6020C）3 g、フォトクロミック色素〔3, 3-ジフェニル-3H-ナフト（2, 1-b）ピラン〕0.25 g、及びヒンダードアミン化合物〔スピロ（2H-インドール-2, 3'-（3H）ナフト（2, 1-b）（1, 4）オキサジン）-1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-6'-（1-ピペリジニル）〕0.08 gを均一になるよう混合した。

但し、上記プレポリマーはジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（MDI）250 gと重合度15のポリプロピレングリコール（PPG）890 gから調製したものである。

## 【0024】

## （2）偏光フィルムの調製

ポリビニルアルコールフィルム（クラレ株式会社製、商品名：クラレビニロン#7500）を、クロランチンファストレッド 0.37 g/L、ブリリアントブルー6B 0.28 g/L、ダイレクトコッパーブルー2B 0.28 g/L、プリムラブルー6GL 0.93 g/L、及びクリソフェニン 0.28 g/Lを含む水溶液（染色液）中で35℃にて6分間染色した後、染色液中で1軸方向に5倍延伸した。

次いで当該フィルムを延伸状態を保持した状態で、酢酸ニッケル4水塩 0.30 g/L、及びホウ酸 12.2 g/Lを含む水溶液（処理液）中に室温で3分間浸漬した。さらに当該フィルムの緊張状態を保持したままで液中より取りだし、水洗、乾燥を行った後に110℃で7分間加熱処理した。

得られた偏光フィルムは薄いグレイ色であり、その光学特性は、単板透過率=41.8%、偏光度=96.3%であった。

## 【0025】

## （3）積層体の作製

（1）の方法で得られた樹脂液を（2）で得られた偏光フィルムに塗布厚み400 μmのドクターブレード（ヨシミツ精機（株）製）で塗布した。その後45℃の雰囲気下に10分放置後、厚み120 μmでReが60のポリカーボネートフィルムと貼り合わせた。

ついでこの積層体の偏光フィルム側にウレタン系接着剤を厚み  $10\mu\text{m}$  となるよう（バーコーター # 2 4 使用）に塗布し、溶剤を揮発後に厚み  $300\mu\text{m}$  の P C シートを貼り合わせた。

この積層体を  $70^{\circ}\text{C}$  で 2 日間加熱硬化させた。得られた積層体の全厚みは  $620\mu\text{m}$  であった。

光を照射しないときの透過率 =  $41.9\%$ 、偏光度 =  $96.2\%$  であり、偏光フィルムそのものの光学特性と殆ど同じであった。色調は薄いグレイであった。

一方これに太陽光を照射すると 10 秒以内に濃いカッ色に変化し、照射をやめるともとの薄いグレイ色に 10 秒程度の短時間で戻ることが判った。

紫外光を照射時の単板透過率は  $24.5\%$ 、偏光度 =  $96.4\%$  であり、太陽光下での目視の観察結果を数値的に裏付けるものであった。

また積層体の外観性は非常に良好なものであった。

#### 【 0 0 2 6 】

##### 実施例 2

実施例 1 のシートを  $80\text{mm}\phi$  の大きさにカットした後、 $147^{\circ}\text{C}$  の雰囲気下で加熱開始と同時に 1 分間で  $50\text{mmHg}$  まで吸引し、6 分間真空成型して曲率半径  $80\text{mm}$  のレンズ状に加工した。

得られた曲面加工品の外観は非常に良好なものであり、干渉模様も観察されなかった。光学特性も光照射下、非照射下を問わず加工前と殆ど同じであった。

#### 【 0 0 2 7 】

##### 実施例 3

$150\text{ton}$  の射出成形機を用い、実施例 2 で得られた曲面加工を施したシートを、射出成形により成形品に付着させるため、予め該曲面形状のキャビティを有する設定温度  $110^{\circ}\text{C}$  の金型内に装着し、設定温度  $260^{\circ}\text{C}$  の成形機シリンダー内で該金型キャビティを満たすに充分な予め  $120^{\circ}\text{C}$  で 6 時間以上熱風乾燥機に入れておいたポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロン、H-4000）を計量した後、該曲面加工を施したシートを装着し、閉じられた金型キャビティ内へ該溶融樹脂を射出注入し、次に、 $700\text{kg}/\text{cm}^2$  の保持圧力で 30 秒間保持した後、120 秒間金型内で成形品を冷却固化させた。その後金型を開き成形品

を金型内から取り出した。

得られた成形品の表面には予め装着しておいた曲面加工を施したシートが密着しており、良好な外観の成形品が得られた。また、該成形品は、偏光特性とフォトクロミック特性を有した歪みの少ないものであった。

#### 【0028】

##### 実施例 4

##### (1) フォトクロミック色素含有樹脂液の調製

フォトクロミック色素として、James Robinson 社製 Reversacol Flame 0.17g を用いる以外実施例 1 と同じことを行った。

##### (2) 偏光フィルムの調製

実施例 1 と全く同様に行った。

##### (3) 積層体の作製

厚さ 600  $\mu$  で、Re が 4000 のポリカーボネートシート 2 枚を用いて実施例 1 と同様な方法で両側が 600  $\mu$  m 厚み、全厚み約 1.4 mm の積層体を得た。

この積層体の色調は太陽光の照射下では濃いオレンジ色であるが、光非照射下ではうすいグレイであり、透過率 = 42.1%、偏光度 = 95.7% であった。

これを縦 : 40 mm  $\times$  横 : 200 mm の形状にカットした後に、実施例 2 に準ずる条件で曲率半径 85 mm の球状に曲面加工した。

得られた曲面加工品の色調、明るさは太陽光照射下、非照射下ともに加工前と同様であった。

また外観性も、ユガミ等が観察されることなく非常に良好であり、干渉模様等も観察されなかった。よって、スキーゴーグル用に好適であると判断された。

#### 【0029】

##### 比較例 1

(E) の厚みを 150  $\mu$  m とした他は、実施例 1 と同様にして積層体を作成した。得られた積層体を金型に装着し、射出成形を行った処、著しい色変質がおき、濃暗色となった。該サンプルの光透過率は約 11% であった。

## 【0030】

## 比較例 2

フォトクロミック色素含有層の厚みを  $80\mu\text{m}$  とした他は、実施例 1 と同様に  
して積層体を作成した。得られた積層体を太陽光照射下に曝してみると、若干褐  
色がかった色に変化したが、実施例 1 の場合ほど、顕著な発色はなかった。また  
紫外線を照射しながらの透過率は 34 % 程度であった。

## 【0031】

## 比較例 3

(A) のポリカーボネート層の  $R_e$  が 1500 のものを使用した以外は、実施  
例 1 と同様にして積層体を作成した。得られた積層体を用いて曲面加工を施し、  
レンズを作製したが、このレンズを通して反射光を見たところ干渉模様が観察さ  
れた。

## 【0032】

## 【発明の効果】

本発明の合成樹脂積層体は、偏光性とフォトクロミック性を併せ持っているの  
で、スポーツ用ゴーグル、サングラス等の防眩用途に好適に使用でき、射出成形  
と組み合わせることによって、合成樹脂製の度付きサングラスの作成を容易にし  
たものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

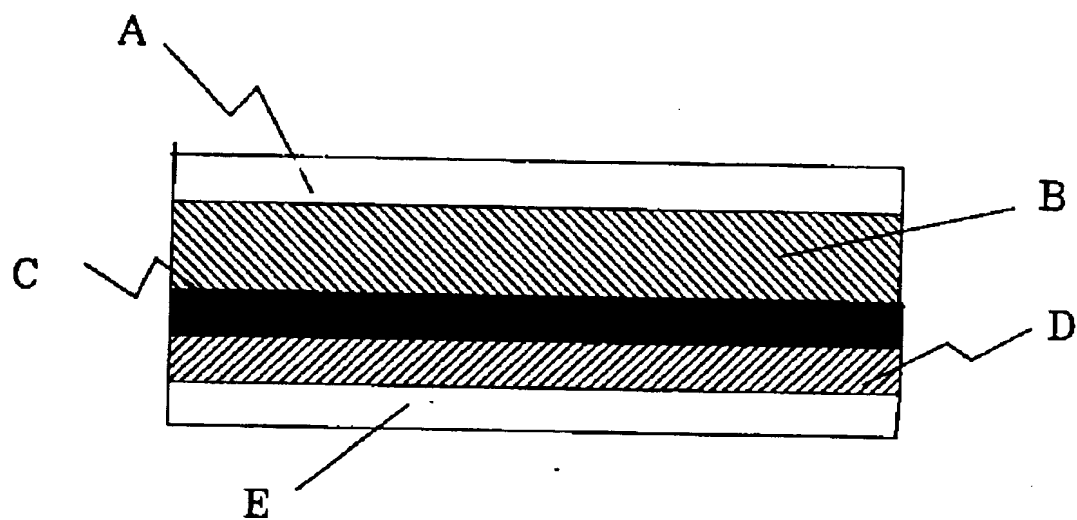
本発明の合成樹脂積層体の断面図である。

## 【符号の説明】

- A : 透明樹脂層
- B : フォトクロミック色素を含有するウレタン系樹脂層
- C : 偏光フィルム層
- D : 接着材層
- E : 透明樹脂層

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 偏光性とフォトクロミック性を併せ持つ透明な合成樹脂積層体を提供する。

【解決手段】 2個の透明な合成樹脂層と、該2個の透明な合成樹脂層間に介在する偏光特性を有する樹脂層、及びフォトクロミック特性を有する樹脂層から構成される偏光特性とフォトクロミック特性を併せ持つ合成樹脂積層体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-173454	
受付番号	50000719005	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成12年 6月12日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月 9日
-------	-------------



出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社